

L3 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2008 ACS on STN
 AN 1990:197813 CAPLUS
 DN 112:197813
 OREF 112:33429a,33432a
 TI Preparation of 3,5-dichlorocumene from m-dichlorobenzene
 IN Morita, Shoji; Fujino, Toshihiro; Matsukuma, Yoshihisa
 PA Toray Industries, Inc., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 01319444	A	19891225	JP 1988-150887	19880617 <--
PRAI	JP 1988-150887		19880617		
AB	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ CHMe ₂ (I), useful as an intermediate for agrochems., is prep'd. by treatment of 1 mol m-C ₆ H ₄ Cl ₂ (II) with 0.2-1.0 mol CH ₂ :CHMe at [(370logC + 120)/TP] .ltoreq. -1, 0.015 .ltoreq. C .ltoreq. 0.525, 5 .ltoreq. T .ltoreq. 80, and 2 .ltoreq. P .ltoreq. 11 [C = AlCl ₃ /CH ₂ :CHMe wt. ratio; T = alkylation reaction temp. (.degree.); P = HCl pressure (kg/cm ²)], followed by isomerization in the presence of AlCl ₃ . II (1.014 mol) was autoclaved with 0.0029 mol AlCl ₃ under 6 kg/cm ² gage while feeding 0.416 mol CH ₂ :CHMe over 1 h at 60.degree. [(370logC + 120)/TP = -1.37], after addn. of 0.0416 mol AlCl ₃ , the reaction mixt. was further stirred under 5 kg/cm ² gage HCl at 60.degree. for 3 h to give 0.237 mol I with I/2,4-isomer ratio 0.765, vs. 0.43 for a control reaction at (370logC + 120)/TP = -0.82.				
ST	chlorocumene prepn intermediate agrochem; agrochem intermediate dichlorocumene prepn; cumene dichloro prepn intermediate agrochem; dichlorobenzene Friedel Crafts alkylation propylene				
IT	Alkylation catalysts (aluminum chloride, for dichlorobenzene with propylene, dichlorocumene from)				
IT	Isomerization catalysts (aluminum chloride, for dichlorocumene)				
IT	Agrochemicals (intermediate for, dichlorocumene as)				
IT	***541-73-1*** RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent) (Friedel-Crafts alkylation of, with propylene, dichlorocumene from)				
IT	***115-07-1*** , Propylene, reactions RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent) (Friedel-Crafts alkylation with, of dichlorobenzene; dichlorocumene from)				
IT	***7446-70-0*** , Aluminum chloride, uses and miscellaneous RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses) (catalyst, for Friedel-Crafts alkylation of dichlorobenzene with propylene and isomerization, dichlorocumene from)				
IT	***65432-04-4P*** , 3,5-Dichlorocumene RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation) (prepn. of, as intermediate for agrochems.)				

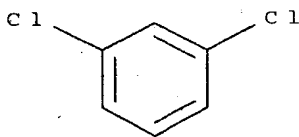
IT ***541-73-1***

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(Friedel-Crafts alkylation of, with propylene, dichlorocumene from)

RN 541-73-1 CAPLUS

CN Benzene, 1,3-dichloro- (CA INDEX NAME)



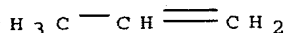
IT ***115-07-1*** , Propylene, reactions

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(Friedel-Crafts alkylation with, of dichlorobenzene, dichlorocumene from)

RN 115-07-1 CAPLUS

CN 1-Propene (CA INDEX NAME)



IT ***7446-70-0*** , Aluminum chloride, uses and miscellaneous

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(catalyst, for Friedel-Crafts alkylation of dichlorobenzene with propylene and isomerization, dichlorocumene from)

RN 7446-70-0 CAPLUS

CN Aluminum chloride (AlCl3) (CA INDEX NAME)



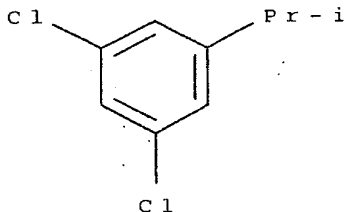
IT ***65432-04-4P*** , 3,5-Dichlorocumene

RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)

(prepn. of, as intermediate for agrochems.)

RN 65432-04-4 CAPLUS

CN Benzene, 1,3-dichloro-5-(1-methylethyl)- (CA INDEX NAME)



=>

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-319444

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)12月25日
C 07 C 25/02 8619-4H
17/00 8619-4H
17/28
// B 01 J 27/125
C 07 B 61/00 3 0 0 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 3, 5-ジクロロクロメンの製造方法
⑯ 特 願 昭63-150887
⑰ 出 願 昭63(1988) 6月17日
⑱ 発 明 者 森 田 正 二 愛知県名古屋市中港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
⑲ 発 明 者 藤 野 年 弘 愛知県名古屋市中港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
⑳ 発 明 者 松 隈 芳 久 愛知県名古屋市中港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
㉑ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

P = 塩化水素圧力 (kg/cm²)

を示す。)

1. 発明の名称

3, 5-ジクロロクロメンの製造方法

2. 特許請求の範囲

m-ジクロロベンゼンを、塩化アルミニウム触媒の存在下塩化水素加圧下で次式①~④の関係を同時に満たす条件下に、前記m-ジクロロベンゼンに対して0.2~1.0倍モルのプロピレンとアルキル化反応させたのち、塩化アルミニウム触媒の存在下異性化反応せしめることを特徴とする3, 5-ジクロロクロメンの製造方法。

$$\frac{37010gC+120}{T \times P} \leq -1 \quad \dots \dots \textcircled{1}$$

$$0.015 \leq C \leq 0.525 \quad \dots \dots \textcircled{2}$$

$$5 \leq T \leq 80 \quad \dots \dots \textcircled{3}$$

$$2 \leq P \leq 11 \quad \dots \dots \textcircled{4}$$

(ただし、式中、C、T、Pは各々

C = 塩化アルミニウム/プロピレン(重量比)

T = アルキル化反応温度(℃)

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は農薬中間体として有用な3, 5-ジクロロクロメンの製造方法に関する。

<従来の技術>

従来、3, 5-ジクロロクロメンの製造法としては、m-ジクロロベンゼンを塩化アルミニウム触媒の存在下、低温で臭化イソプロピルを用いてアルキル化したあと、昇温して異性化反応を行う方法(米国特許第3, 553, 274号明細書)およびm-ジクロロベンゼンを塩化アルミニウム触媒の存在下で塩化イソプロピルを用いてアルキル化したあと、塩化水素加圧下で異性化反応を行う方法(西独特許第3, 431, 697号明細書)などが知られている。

<発明が解決しようとする課題>

しかしながら、前記方法ではアルキル化反応剤として臭化イソプロピルや塩化イソプロピル

特開平1-319444(2)

など高価な原料を必要とし、また、アルキル化反応において多量の臭化水素や塩化水素が副生するなど工業的に実施するうえで問題がある。
 <課題を解決するための手段>

そこで、アルキル化反応剤として安価で入手の容易なプロピレンを使用することが考えられるが、プロピレンは塩化アルミニウム触媒存在下で重合する性質があり、しかも、このプロピレンの重合物は異性化反応条件下で、塩化アルミニウム触媒を失活させる作用があることを本発明者らは見出した。

本発明者らは、入手が容易であるが従来のハロゲン化アルキルと同様の条件では使用困難なプロピレンを用いて、経済的に有利に3,5-ジクロロクロメンを製造する方法、すなわちm-ジクロロベンゼンのプロピレンによるアルキル化および異性化によって高収率で3,5-ジクロロクロメンを製造する方法について検討を続けた結果、アルキル化反応において使用する原料の供給量、塩化水素圧力、反応温度などを特定の限

られた関係を満たすような条件に設定すればアルキル化反応が効率よく進み、2,4-ジクロロクロメンが収率よく得られ、従って異性化反応も円滑に進むことを見出し本発明に至った。

すなわち、本発明はm-ジクロロベンゼンを、塩化アルミニウム触媒の存在下塩化水素加圧下で次式①～④の関係を同時に満たす条件下に、前記m-ジクロロベンゼンに対して0.2～1.0倍モルのプロピレンとアルキル化反応させたのち、塩化アルミニウム触媒の存在下異性化反応せしめることを特徴とする3,5-ジクロロクロメンの製造方法である。

$$\frac{3701 \log C + 120}{T \times P} \leq -1 \quad \dots \dots \textcircled{1}$$

$$0.015 \leq C \leq 0.525 \quad \dots \dots \textcircled{2}$$

$$5 \leq T \leq 80 \quad \dots \dots \textcircled{3}$$

$$2 \leq P \leq 11 \quad \dots \dots \textcircled{4}$$

(ただし、式中、C、T、Pは各々

C = 塩化アルミニウム／プロピレン(重量比)

T = アルキル化反応温度(℃)

P = 塩化水素圧力(kg/cm²)
 を示す。)

以下、本発明の構成を詳細に説明する。

本発明においては、まず、m-ジクロロベンゼンをアルキル化反応に供する。

本発明においてアルキル化反応剤としてはプロピレンを用いる。

本発明において、アルキル化反応に供給するプロピレンはm-ジクロロベンゼンに対して0.2～1.0倍モルであることが必要であり、好ましくは0.3～0.7倍モルである。0.2倍モル未満では生産性が低下し、1.0倍モルを超えると多置換体の副生が増える。

アルキル化反応に使用する塩化アルミニウム触媒は、無水物が好ましいが、塩化アルミニウム1水和物あるいは塩化アルミニウムの当量以下の水分を含有するものであってもよい。

塩化アルミニウムの添加量はプロピレンに対して重量比で0.015～0.525であることが必要である。0.015未満では触媒としての活

性が低く、0.525を超えると活性が高すぎるため、反応温度や塩化水素圧力を変えても副反応を抑制することが困難となる。

反応温度は5～80℃であることが必要である。5℃未満では反応熱の除去コストが高くなり工業的に不利であり、一方、80℃を超えると触媒添加量や塩化水素圧力を変えても副反応を抑制することが困難となる。

アルキル化反応を円滑に進めるためには、塩化アルミニウムの活性を助長する塩化水素が必要である。塩化水素圧力は2～11 kg/cm²であることが必要である。2 kg/cm²未満では塩化アルミニウムの触媒活性を助長する力が弱く、また、11 kg/cm²を超えても、さらなる助長効果は発現しない。

さらに、本発明において、アルキル化反応が上記式①の関係を満たす条件下に行われることが重要である。すなわち、塩化アルミニウム／プロピレンC(重量比)、反応温度T(℃)、塩化水素圧力P(kg/cm²)の3者は相関関係が

特開平1-319444(3)

あり、アルキル化反応に影響を与える。アルキル化反応で好成績を得るにはさらに上記式①の関係を満たす条件下にアルキル化反応を行わねばならない。アルキル化反応が上記式①の関係を満たさない条件下で行われる場合には、アルキル化反応の収率が低下し、プロピレンの重合物の副生が多くなり、次の異性化反応で触媒を失活させることとなり、3,5-ジクロロクロメンの収率が低下する。

かくしてアルキル化反応により生成した2,4-ジクロロクロメンは異性化反応に供される。アルキル化反応の反応混合物をそのまま異性化反応に供するのが工業的には好ましい。

本発明の異性化反応は塩化アルミニウム触媒の存在下、塩化水素加圧下で行う。

アルキル化反応に引続いて異性化反応を行なう場合にはアルキル化反応混合物に塩化アルミニウムを追加すればよいが、その場合に追加する塩化アルミニウムの量は、アルキル化反応で添加した塩化アルミニウム量、アルキル化反応

でのプロピレンとm-ジクロロベンゼン^{依給モル比}のアルキル化反応成績、異性化反応温度および塩化水素圧力によって異なるが、通常アルキル化反応に供給した塩化アルミニウムと異性化反応に追加した塩化アルミニウムを合わせた量が、アルキル化反応に供給したプロピレンに対して重量比で0.1～1.0、好ましくは0.2～0.7になるような量である。

異性化反応の塩化水素圧力は、塩化アルミニウム触媒の量、反応温度によって異なるが通常は2～11 kg/cm²である。異性化反応の温度は塩化アルミニウム触媒の量、塩化水素圧力によって異なるが通常は20～80℃である。

かくして異性化反応によって、3,5-ジクロロクロメンが得られる。異性化反応混合物中には、異性体として2,4-ジクロロクロメンと3,5-ジクロロクロメンが含まれるが、この混合物中からの3,5-ジクロロクロメンの単離は任意の方法で行なうことができ、たとえば~~精留~~^{精留}蒸留~~や~~吸着分離などが適用可能である。

<実施例>

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例^(例)中“3,5-比率”とは3,5-ジクロロクロメンと2,4-ジクロロクロメンの合計量に対する3,5-ジクロロクロメンの割合をいう。

実施例1

m-ジクロロベンゼン149.06 g (1.014モル)と無水塩化アルミニウム0.39 g (0.0029モル)を容量500 mlのガラス製オートクレーブに採取し、60℃に加熱した。塩化水素ガスで気相部を置換した後、ゲージ圧5 kg/cm² (6気圧)に加圧した。内液を撹拌しながら、プロピレンガス17.5 g (0.416モル)を1時間かけて加えて、アルキル化反応を行なった。このとき反応液は温度を60℃に保った。

アルキル化反応終了後、系内を一旦開放し、無水塩化アルミニウム5.55 g (0.0416モル)を追加した。

再び、塩化水素ガスでゲージ圧5 kg/cm²に加圧し、60℃で3時間撹拌して異性化反応を行

なった。

反応終了後、反応液をガスクロマトグラフィーで分析して3,5-ジクロロクロメン44.83 g (0.237モル)と2,4-ジクロロクロメン13.81 g (0.073モル)が生成したことを確認した。3,5-比率は0.765であった。

実施例2

m-ジクロロベンゼン148.43 g (1.010モル)と無水塩化アルミニウム0.66 g (0.0050モル)を容量500 mlのガラス製オートクレーブに採取し、60℃に加熱した。塩化水素ガスで気相部を置換した後、ゲージ圧3 kg/cm² (4気圧)に加圧した。内液を撹拌しながら、プロピレンガス29.8 g (0.708モル)を2時間かけて加えて、アルキル化反応を行なった。このとき反応液の温度を60℃に保った。

アルキル化反応終了後、系内を一旦開放し、無水塩化アルミニウム9.73 g (0.0730モル)を追加した。

再び塩化水素ガスでゲージ圧3 kg/cm²に加圧

特開平1-319444(4)

し、60℃で4時間攪拌して異性化反応を行なった。

反応終了後、反応液をガスクロマトグラフィーで分析して、3,5-ジクロロクロメン61.87g(0.327モル)と2,4-ジクロロクロメン26.83g(0.142モル)の生成を確認した。3,5-比率は0.698であった。

実施例3

m-ジクロロベンゼン147.29(1.002モル)と無水塩化アルミニウム2.94g(0.022モル)を容量500mlのガラス製オートクレーブに採取し、40℃に加熱した。塩化水素ガスで気相部を置換した後、ゲージ圧(2kg/cm²(3気圧))に加圧した。内液を攪拌しながら、プロピレンガス16.5g(0.392モル)を1.5時間かけて加えて、アルキル化反応を行なった。このとき反応液の温度を40℃に保った。

アルキル化反応終了後、系内を一旦解放し、無水塩化アルミニウム2.94g(0.022モル)

を追加した。

再び、塩化水素ガスでゲージ圧10kg/cm²に加圧し、40℃で6時間攪拌して、異性化反応を行なった。

反応終了後、反応液をガスクロマトグラフィーで分析して、3,5-ジクロロクロメン38.10g(0.202モル)と2,4-ジクロロクロメン17.35g(0.092モル)が生成したことを確認した。3,5-比率は0.687であった。

実施例4～20

アルキル化反応条件を表1に示すように変えた以外は実施例1と同様にアルキル化反応したのち、塩化アルミニウムがアルキル化反応で加えたプロピレンに対して重量比で0.35になるような量を追加して、圧力6kg/cm²の塩化水素ガスに60℃で3時間異性化反応終了後、反応液を分析して3,5-比率を計算した結果を表1に示す。

また、表1のC, P, Tの値をプロットした結果を第1図に示す。

表 1

実施例 No	アルキル化反応条件						反応成績
	プロピレン 供給時間 (モル比)	プロピレン 供給時間 (hr)	C	T (℃)	P (kg/cm ²)	$\frac{370 \log C + 120}{T \times P}$	3,5-比率
1	0.4	1.0	0.022	60	6	-1.37	0.76
2	0.7	2.0	0.022	60	4	-4.90	0.70
3	0.4	1.5	0.18	40	3	-4.46	0.69
4	0.4	1.0	0.35	10	3	-1.60	0.55
5	0.4	1.0	0.34	10	2	-2.65	0.58
6	0.4	1.0	0.19	30	3	-1.63	0.73
7	0.4	1.0	0.18	20	6	-1.29	0.65
8	0.4	1.0	0.18	10	10	-1.55	0.58
9	0.4	1.0	0.043	50	6	-1.27	0.71
10	0.4	1.0	0.044	30	10	-1.27	0.64
11	0.4	1.0	0.021	70	6	-1.17	0.65
12	0.4	1.0	0.022	60	4	-2.05	0.76
13	0.4	1.0	0.022	80	4	-1.54	0.55
14	0.7	1.75	0.34	10	2	-2.65	0.51
15	0.7	1.75	0.018	30	3	-1.72	0.61
16	0.7	1.75	0.042	50	6	-1.26	0.63
17	1.0	2.5	0.35	5	2	-4.80	0.51
18	1.0	2.5	0.17	30	3	-1.83	0.58
19	1.0	2.5	0.042	50	6	-1.30	0.51
20	1.0	2.5	0.021	60	3	-2.17	0.55

特開平1-319444(5)

比較例 1 ～ 16

アルキル化反応条件を表2に示すように変えた以外は実施例1と同様にアルキル化反応したのち、塩化アルミニウムがアルキル化反応で加えたプロピレンに対して重量比で0.35になるような量を追加して、圧力6 kg/cm²の塩化水素加圧下に60℃で3時間異性化反応を行なった。反応終了後、反応液を分析して3,5-比率を計算した結果を表2に示す。

また、表3のC, P, Tの値をプロットした結果を第1図に示す。

表 2

比較例 No	アルキル化反応条件					反応成績	
	プロピレン m-ジメチル (モル比)	プロピレン 供給時間 (hr)	C	T (℃)	P (kg/cm ²)	$\frac{370 \log C + 120}{T \times P}$	3,5-比率
1	0.4	1.0	0.32	20	6	-0.53	0.10
2	0.4	1.0	0.35	30	6	-0.27	0.06
3	0.4	1.0	0.17	80	3	-0.69	0.07
4	0.4	1.0	0.17	40	6	-0.69	0.35
5	0.4	1.0	0.17	30	10	-0.55	0.24
6	0.4	1.0	0.042	80	6	-0.81	0.38
7	0.4	1.0	0.043	50	10	-0.27	0.41
8	0.4	1.0	0.010	60	6	-1.22	0.03
9	0.7	1.75	0.35	30	6	-0.27	0.04
10	0.7	1.75	0.17	80	3	-0.69	0.03
11	0.7	1.75	0.043	80	6	-0.80	0.16
12	0.7	1.75	0.022	60	10	-0.82	0.43
13	1.0	2.5	0.34	30	6	-0.30	0.02
14	1.0	2.5	0.17	80	3	-0.69	0.03
15	1.0	2.5	0.041	80	6	-0.82	0.08
16	1.0	2.5	0.023	60	10	-0.81	0.23

特開平1-319444 (6)

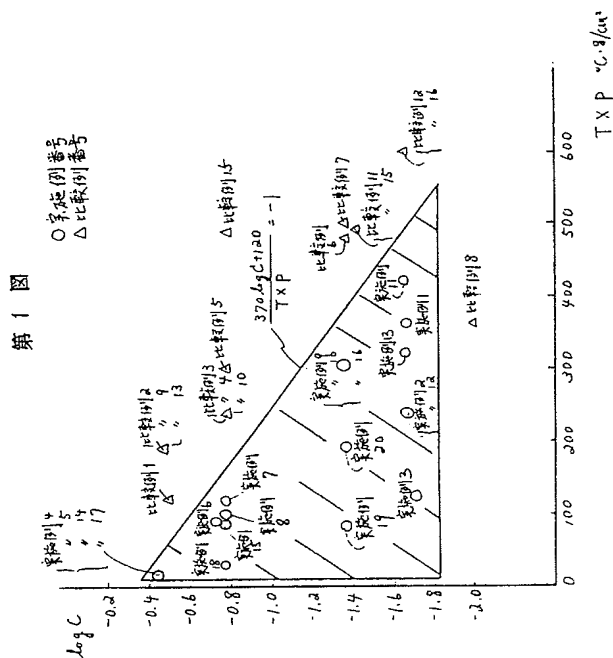
<発明の効果>

本発明によれば臭化イソプロピルや塩化イソプロピルなどの高価な原料を必要とせず、安価で入手の容易なプロピレンを使用することができるとともに続く異性化反応で3,5-ジクロロクメンを高比率で得ることができる。本発明によれば工業的に極めて有利な3,5-ジクロロクメンの製造法が提供できた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は表1および表2に示された各実施例および各比較例におけるC, P, Tの値をプロットした図である。

特許出願人 東レ株式会社



手続補正書

平成 1.2.15 年 月 日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願 第150887号

2. 発明の名称

3,5-ジクロロクメンの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒103

住所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

名称(315) 東レ株式会社

代表取締役社長 前田勝之助

4. 補正命令の日付

自 発

5. 補正により増加する発明の数 0

6. 補正の対象

図面

7. 補正の内容

第1図を別紙のとおりに補正する。

